

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 avril 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/031751 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
G01N 21/78, 33/18, 31/22

(74) Mandataire : HAMMOND William; Cabinet Hammond,
33, rue Vaneau, F-75007 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002917

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AU, BA, BB, BR,
BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GE, HR,
ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG,
MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, SC, SG, SY,
TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(22) Date de dépôt international : 3 octobre 2003 (03.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/12305 4 octobre 2002 (04.10.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : HACH
SAS [FR/FR]; 33, rue du Ballon, Z.I. des Richardets,
F-93160 Noisy-le-Grand (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
MATSCHENKO, Alec [FR/FR]; 5, rue du Pré Bostel,
F-88400 Xonrupt-Longemer (FR). LEMAITRE, Fabien
[FR/FR]; 7bis, rue Pierre-Brossolette, F-93330 Neuilly
sur Marne (FR). QARBI, Rachid [FR/FR]; 14, rue de la
Nouvelle Ecosse, F-14280 Autie (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF CALIBRATING THE ZERO POINT OF AN APPARATUS USED TO DETERMINE A QUANTITY OF
SILICA USING A COLORIMETRIC METHOD

(54) Titre : PROCEDE POUR ETALONNER LE ZERO D'UN APPAREIL DETERMINANT LA QUANTITE DE SILICE SELON
UNE METHODE COLORIMETRIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method of calibrating the zero point of an apparatus which is used to determine the quantity
of silica contained in a silica solution sample to be analysed, using a colorimetric method. Said colorimetric method consists in
successively introducing the following components into the sample: a molybdate solution, a developer and a reagent. In order to
determine the zero point, the developer is first introduced into the sample of silica solution to be analysed, followed by the molybdate
solution and finally the reducing agent.

(57) Abrégé : Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine par une méthode colorimétrique la quantité de silice conte-
nue dans un échantillon de solution de silice à analyser: cette méthode colorimétrique consiste à introduire dans ledit échantillon,
successivement, une solution de molybdate, un révélateur et un réactif. Pour déterminer ce zéro, on introduit dans cet échantillon de
ladite solution de silice à analyser, ledit révélateur, puis ladite solution de molybdate et enfin ledit réducteur.

WO 2004/031751 A1

Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil déterminant
la quantité de silice selon une méthode colorimétrique

La présente invention concerne un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice selon une méthode colorimétrique.

Il sera rappelé que la mesure de la silice dissoute en faible concentration est une mesure d'une extrême importance tout particulièrement dans le domaine de la
5 production électrique et de l'industrie des semi-conducteurs.

En effet, la silice présente dans l'eau peut précipiter lors de la détente de la vapeur d'eau sur la turbine d'une centrale électrique ou dans certaines phases du traitement des disques ou "Wafers" lors de la fabrication des semi-conducteurs.

D'autre part, la présence de silice dans les eaux déminéralisées peut aussi
10 servir comme indicateur de fin de fonctionnement des résines de désionisation. Cette présence de silice précède invariablement le relargage des ions monovalents tels que notamment les ions sodium, chlorure.

La mesure de cette quantité de silice en solution est réalisée par une méthode colorimétrique : pour cela on crée un complexe spécifique à la silice que l'on veut
15 mesurer et qui développe une couleur qui lui est propre

Une lumière émise dans une telle solution est absorbée par le complexe créé proportionnellement à sa concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp (-kLC) \quad (1)$$

20 Dans laquelle :

- I est la mesure de la quantité de lumière reçue au travers de la solution ;
- I_0 est la quantité de lumière émise dans la solution ;
- L est la longueur du chemin optique traversée par la lumière ;
- C est la concentration du complexe créé ;
- 25 - K est une constante liée au dispositif de mesure et au coefficient d'extinction moléculaire de la solution analysée.

La loi de Beer-Lambert exprime une corrélation entre la concentration et une mesure d'absorption d'une quantité de lumière. En d'autres termes, elle exprime le fait que la concentration est reliée à une mesure d'absorption de quantité de lumière par
30 une loi linéaire.

$$C = C_0 + K.\log (I_0 / I) \quad (2)$$

Dans laquelle :

- C_0 est appelé zéro de la mesure ;
- 5 - K est la pente de la mesure ;
- I_0 est la mesure d'intensité de la lumière émise ;
- I est la mesure de l'intensité de lumière reçue à travers de la solution.

De la relation (2) ci-dessus, on s'aperçoit que pour déterminer les coefficients de l'équation linéaire reliant la concentration à la mesure optique d'absorption de
10 lumière, deux méthodes sont possibles :

- déterminer l'absorption de lumière d'une solution sans silice contenant les réactifs nécessaires à la mesure, afin de déterminer le zéro, puis l'absorption de lumière par une solution de silice fortement concentrée dans la gamme de mesure de l'appareil afin de déterminer la pente.
- 15 - déterminer l'absorption de lumière de deux solutions de concentration connue de silice.

L'une et l'autre de ces méthodes nécessitent de connaître la concentration initiale en silice de l'eau servant à préparer les solutions d'étalonnage en vue du calcul des coefficients zéro et pente. Or cette concentration est inconnue. Mais, les deux
20 équations linéaires (3) et (4) ci-après devraient permettre d'étalonner la mesure de silice :

$$C_1 + X = C_0 + K.\log (I_0 / I_1) \quad (3)$$

$$C_2 + X = C_0 + K.\log (I_0 / I_2) \quad (4)$$

25

Dans lesquelles :

- I_0 est la mesure de la quantité de lumière fonction de la solution présente dans la cellule ;
- I_1 est la concentration connue de la solution d'étalonnage 1 ;
- 30 - I_2 est la concentration connue de la solution d'étalonnage 2 ;
- X est la concentration inconnue de l'eau de préparation des solutions 1 et 2 faiblement concentrée en silice.

Ces deux équations linéaires (3) et (4) comportent trois inconnues C_0 , K et X et ne peuvent donc pas être résolues.

Il n'est donc pas possible de connaître facilement les pente et zéro réels de la mesure à partir de la préparation simple de solutions préparées, comme ci-dessus exposé.

De plus, les autres méthodes simples connues de mesure de solution faiblement concentrée de silice ne fournissent pas de mesure absolue de la concentration de silice et possèdent toutes ce même inconvénient.

Parmi les méthodes utilisées pour réaliser un étalonnage de la mesure de silice, on citera plus particulièrement les deux suivantes.

Selon la première, le résiduel de silice dans l'eau de dilution peut être mesurée par spectrométrie de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) : cette méthode est difficile à mettre en place et ne semble pas économiquement utilisable en mesure industrielle en ligne.

Selon une seconde méthode, on détermine la pente par la mesure d'une solution de forte concentration pour laquelle l'erreur sur la préparation de cette solution et l'erreur sur le zéro de la mesure seront négligeables devant sa concentration. Pour cela, on réalise deux solutions d'étalonnage dont la solution la plus concentrée est obtenue par pré-concentration de la première solution d'un facteur N d'au moins 20, en chauffant et évaporant celle-ci par micro-ondes contrôlées. De cette manière les deux solutions ont pour concentration X et $N.X$ où N est le facteur de pré-concentration qui est dans le rapport des volumes avant et après évaporation. On obtient ainsi les équations linéaires (5) et (6) :

$$X = C_0 + K \cdot \log (I_0 / I_1) \quad (5)$$

$$N.X = C_0 + K \cdot \log (I_0 / I_2) \quad (6)$$

dans lesquelles les paramètres ont les mêmes valeurs que dans les relations (3) et (4).

Cette méthode permet de résoudre les équations linéaires (5) et (6) et d'en déduire le zéro de l'appareil, étant entendu que K est connu. Mais elle a l'inconvénient d'avoir un temps de réponse extrêmement long (le processus de pré-concentration doit être lent et contrôlé) et n'est également pas applicable en milieu industriel et en contrôle de processus.

Aussi un des buts de la présente invention est-il de fournir un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice selon une méthode colorimétrique, permettant de réaliser cet étalonnage dans un délai acceptable.

Un autre but de l'invention est de fournir un tel procédé qui est de mise en
5 œuvre simple.

Ces buts ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, sont atteints par un procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice contenue dans un échantillon de solution de silice à analyser par une méthode colorimétrique consistant à introduire, dans cet échantillon, successivement une
10 solution de molybdate, un révélateur et un réactif, lequel procédé est caractérisé, selon la présente invention, par le fait que, dans un échantillon de la solution de silice à analyser, on introduit successivement le révélateur, puis la solution de molybdate et enfin le réducteur.

Dans un appareil pour analyser la silice contenue dans une solution,
15 l'échantillon à analyser circule dans une boucle rapide permettant un renouvellement rapide de l'échantillon. Le réglage du débit est fait à l'aide d'une vanne à pointeau. Au début de l'analyse, l'échantillon est introduit dans la cellule de mesure à l'aide de l'électrovanne. Puis on ajoute une solution de molybdate qui réagit avec la silice contenue dans l'échantillon : on obtient ainsi un complexe silicomolybdique. Le temps
20 de réaction est relativement long (de l'ordre de 300 s).

Un révélateur, tel que de l'acide oxalique, est ensuite ajouté pour éviter les interférences de phosphates et pour développer et intensifier la couleur du complexe silicomolybdique.

Ce complexe silicomolybdique est enfin réduit en un complexe molybdène bleu
25 par l'intermédiaire d'ions ferreux.

Une mesure photométrique d'absorption de lumière est réalisée à la fin de la réaction.

La silice dissoute en solution existe sous forme d'acide salicylique ou de différentes sortes de silicates. Ainsi, le molybdate acide réagit avec la silice en solution
30 pour former un complexe silicomolybdique de couleur jaune qui peut être détecté par mesure d'absorption de lumière pour détecter une concentration de quelques mg/l [ppm : partie par million]. Après réduction, le composé jaune se transforme dans un complexe de couleur bleue qui permet une détection plus sensible de la concentration de silice au niveau des µg/l [ppb : partie par billion].

Pour étalonner le zéro d'un tel appareil mettant en œuvre la méthode d'analyse ci-dessus, on introduit dans un échantillon de solution à analyser l'acide oxalique (révélateur), puis la solution de molybdate et enfin le réducteur.

Ainsi le procédé selon la présente invention permet :

- 5 - de compenser l'absorption de lumière due à la coloration et à la turbidité éventuelle des réactifs,
- de compenser l'absorption de lumière due au complexe silicomolybdique bleu formé à partir de la silice contenue dans la solution de molybdate,
- d'éviter que la silice contenue dans l'eau au moment de la préparation servant
- 10 à l'étalonnage du zéro ne réagisse et ne forme le complexe silicomolybdique bleu.

Les essais effectués montrent que la mesure d'absorption de lumière I est inchangée à 1/1000 près pour des solutions comprenant entre 0,5 $\mu\text{g/l}$ et 200 $\mu\text{g/l}$ de Silice dissoute. Ils démontrent que la réaction conduisant au composé silicomolybdique ne peut pas se produire.

- 15 Cette mesure de référence, qui permet de calculer le zéro de l'appareil et qui ne dépend pas de la concentration de la solution en silice dissoute sur laquelle elle est effectuée, a été ensuite mise en relation avec la méthode de pré-concentration décrite précédemment : les mesures obtenues par les deux méthodes sont identiques.

- 20 L'exemple de détermination du zéro ci-après a pour but de permettre à l'homme du métier de mieux comprendre la mise en œuvre du procédé selon la présente invention.

EXEMPLE

- 25 Un échantillon présent dans un réservoir à débordement est introduit dans une cellule de mesure dont le volume est d'environ 8,5 ml. Puis on ajoute 250 μl d'une solution de 40 g d'acide oxalique $2\text{H}_2\text{O}$.

Le mélange ainsi obtenu est maintenu en permanence sous agitation afin de le rendre homogène le plus rapidement possible ; la cellule de mesure, qui est réalisée en un matériau conducteur de la chaleur, est maintenue à une température constante de 25°C.

- 30 On réalise, environ deux minutes après l'introduction de l'acide oxalique, une première mesure d'absorption de la lumière dans cette cellule : cette mesure, I_0 , est la mesure d'intensité de la lumière émise dans la formule de Beer-Lambert rappelée ci-dessus.

Puis on introduit ensuite 250 μ l d'une solution de molybdate, dont la composition pour 1 litre est :

- Molybdate de sodium, 4H₂O 35 g
- Hydrogénosulfate de sodium, 1H₂O 80 g
- 5 - Hydrogénosulfate de sodium, anhydre 70 g
- Acide sulfurique concentré 25 g

Puis une minute après, on ajoute un réducteur, dont la composition est pour un litre :

- Acide sulfurique concentré 12,5 g
- 10 - Sel de Mohr (ferro-sulfate d'ammonium, 6H₂O) 20 g

Une seconde mesure d'absorption de lumière l est effectuée une minute après l'ajout du réducteur.

Par application de la formule de Beer-Lambert, qui exprime une proportionnalité entre la concentration en silice dans l'échantillon et une mesure d'absorption d'une
15 quantité de lumière, on détermine le zéro de l'appareil de mesure.

L'étalonnage du zéro peut être effectué selon le même procédé mais avec d'autres réactifs utilisés pour mesurer la silice par colorimétrie. Ainsi dans la méthode colorimétrique mettant en œuvre un molybdate, un mélange de citrates puis un réducteur tel l'acide amino-naphtol sulfonique, la détermination du zéro selon la
20 présente invention sera réalisée en introduisant dans l'échantillon le mélange de citrates, le molybdate puis le réducteur.

RE V E N D I C A T I O N

1. - Procédé pour étalonner le zéro d'un appareil qui détermine la quantité de silice contenue dans un échantillon de solution de silice à analyser par une méthode colorimétrique consistant à introduire dans ledit échantillon, successivement, une solution de molybdate, un révélateur et un réactif, caractérisé par le fait que, dans un
5 échantillon de ladite solution de silice à analyser, on introduit ledit révélateur, puis ladite solution de molybdate et enfin ledit réducteur.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PC17R 03/02917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
IPC 7 G01N21/78 G01N33/18 G01N31/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
IPC 7 G01N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EP0-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	GB 793 792 A (CENTRAL ELECTRICITY AUTHORITY; HAROLD FREDERICK JAMES SCRASE) 23 avril 1958 (1958-04-23) page 1, ligne 70 - ligne 76 page 2, ligne 13 - ligne 25 page 3, ligne 25 - ligne 27 page 3, ligne 116 - ligne 121 ----	1
A	US 3 030 192 A (SCHNEIDER JR GEORGE W) 17 avril 1962 (1962-04-17) colonne 1, ligne 20 - ligne 21 colonne 1, ligne 29 - ligne 33 colonne 5, ligne 59 - ligne 65 colonne 6, ligne 19 - ligne 36 ----	1
A	US 3 015 544 A (SCHNEIDER JR GEORGE W ET AL) 2 janvier 1962 (1962-01-02) colonne 11, ligne 65 - colonne 12, ligne 9 ----- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée		Date d'expédition du rapport de recherche
23 février 2004 (23.02.04)		02/03/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
n° de télécopieur		n° de téléphone

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PC171R 03/02917

C (suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 355 (P-1394), 30 juillet 1992 (1992-07-30) & JP 04 109166 A (JAPAN ORGANO CO LTD; OTHERS: 01), 10 avril 1992 (1992-04-10) abrégé</p> <p>-----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PC17R 03/02917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 793792 A	23-04-1958	rien	
US 3030192 A	17-04-1962	rien	
US 3015544 A	02-01-1962	rien	
JP 04109166 A	10-04-1992	rien	